

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-255579**

(43)Date of publication of
application : **19.09.2000**

(51)Int.Cl.

B65D 23/08

(21)Application
number : **11-062907**

(71) **TOPPAN PRINTING CO LTD**
Applicant :

(22)Date of filing : **10.03.1999**

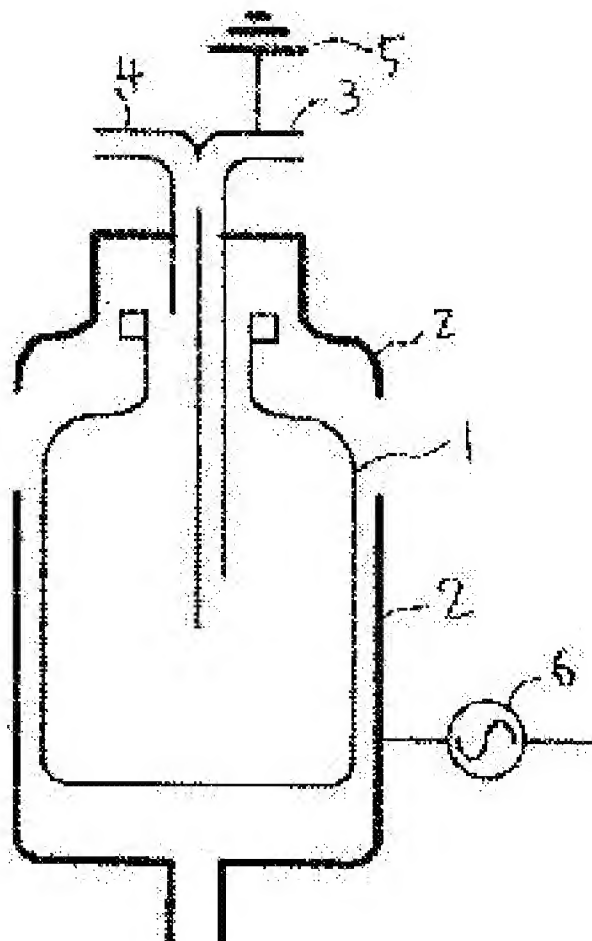
(72)Inventor : **ITO MASAHIKO**
YAMAMOTO KYOICHI
TAKEDA AKIRA
SHIRAI TSUTOMU
IJIMA KO
KAKEMURA TOSHIKI

(54) PLASTIC CONTAINER AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the barrier property, transparency, impact-resistance and flexibility or the like by forming a barrier layer wherein the carbon content or the like is changed during one film forming by a plasma CVD method using a gas having a vaporized organic silicon compound, and a gas having an oxidation function in a plasma or the like.

SOLUTION: By using a gas having at least an organic silicon compound and oxygen or a gas having an oxidation function, a barrier layer containing a silicon compound, and at least one kind of compound comprising one or more kinds of elements from among carbon, hydrogen, silicon and oxygen, is formed at least on one side of a plastic container by a plasma CVD method. For example, the plastic container 1 is set in an external electrode 2, and a gas introducing pipe 3 which becomes a grounding 5, and an air discharging port 4 are set. Then, the inside and the outside of the plastic container 1 are vacuumized, and a required gas or the



like is made to flow from the gas introducing pipe 3, and
at the same time, a high frequency is applied to the external electrode 2, and a plasma is generated, and
a film forming is performed on the internal surface of the plastic container 1.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, with plasma CVD method, even if there are few plastic containers, on one side A silicon oxide, A manufacturing method of a plastic container when forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, wherein concentration of an organosilicon compound changes.

[Claim 2]A manufacturing method of the plastic container according to claim 1 decreasing while concentration of an organosilicon compound forms membranes.

[Claim 3]A manufacturing method of the plastic container according to claim 1 repeating reduction and an increase while concentration of an organosilicon compound forms membranes.

[Claim 4]Using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, A manufacturing method of a plastic container stopping supply of an organosilicon compound in the middle of membrane formation when forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen.

[Claim 5]Using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, A manufacturing method of a plastic container stopping supply of an organosilicon compound in the middle of membrane formation when forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, and starting supply again.

[Claim 6]Using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, A manufacturing method of a plastic container repeating stopping supply of an organosilicon compound in the middle of membrane formation when forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, and starting supply again.

[Claim 7]A manufacturing method of a plastic container, wherein both flows of gas characterized by comprising the following change.

Gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least is used, and it is a silicon oxide on a substrate by plasma CVD method.

When forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, it is a flow and

oxygen, or oxidizing power of an organosilicon compound.

[Claim 8]A manufacturing method of a plastic container providing which barrier layer of claims 1-7 in a bottle inner surface.

[Claim 9]A plastic container comprising:

It is a silicon oxide on one side at least.

A plasma-CVD barrier layer to which concentration containing at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements of an organosilicon compound changes out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen.

[Claim 10]The plastic container according to claim 9 decreasing while concentration of an organosilicon compound forms membranes.

[Claim 11]The plastic container according to claim 9 repeating reduction and an increase while concentration of an organosilicon compound forms membranes.

[Claim 12]The plastic container according to claim 9, wherein both concentration and oxygen densities of an organosilicon compound change to a thickness direction.

[Claim 13]A plastic container providing which barrier layer of claims 9-12 in a bottle inner surface.

[Translation done.]

NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method and container of a gas barrier nature plastic container excellent in gas barrier nature, transparency, and impact resistance with respect to the manufacturing method of the plastic container which provided the gas barrier film.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, in the field with the various food fields, drugs fields, etc., the plastic container is widely used as a container from the various characteristics, such as the ease of the shaping, lightweight nature, a point which is low cost further.

[0003]However, since a plastic has the character which penetrates low molecule gas like oxygen, carbon dioxide, and a steam and has the character in which a low molecule organic compound will stick to an inside further as known well, A plastic container receives the restrictions with the various using forms for use compared with other containers, such as glass.

[0004]By for example, the oxygen which penetrates a plastic and permeates the inside of a container when a plastic container is filled up with carbonated drinks, such as beer. Since the drink which is contents will cause oxidation temporally and will deteriorate, and the carbon dioxide of a carbonated drink will penetrate a plastic and will be emitted to the exterior of a container, a carbonated drink will turn into a drink from which mind escaped.

[0005]Since a plastic is adsorbed in the aroma components (for example, limonene of orange juice, etc.) which are the low molecule organic compounds contained in a drink when a plastic container is filled up with the drink which has aroma components, such as orange juice, The presentation of the aroma component of a drink loses balance and there is a possibility that the quality of a drink may deteriorate.

[0006]Also when saving powder, such as instant coffee, in a plastic container, there is a possibility that the quality of contents may deteriorate, with the steam which penetrated the plastic and permeated the inside of a container.

[0007>About a plastic container, elution of the low molecular weight compound contained during the presentation may become a problem. That is, when filled up with the contents (especially fluid) in which purity is required of a plastic container, the plasticizer contained during the plastic presentation, and a residual monomer and other additive agents may be eluted in contents, and may spoil purity of contents.

[0008]On the other hand, although recovery of a used container has social-problem-ized now and recycling-ization of resources is advanced, If it is neglected in environment to recovery after use unlike

the case of glassware even if it is going to use a plastic container as a re-filling container, various low molecule organic compounds, such as a mold odor, will stick to a plastic container between them.

[0009]This low molecule organic compound to which it stuck remains in a plastic even after washing. For this reason, when a plastic container is used as a re-filling container, the low molecule organic compound to which it stuck begins to melt gradually into the contents with which it filled up as heterogeneity, and the debasement of contents and a sanitary problem arise.

[0010]For this reason, there is almost no example for which the plastic container is used as a returnable container.

[0011]In order to control the character in which the character and low molecule organic compound which penetrate the low molecule gas of the above plastic containers will stick to an inside, Although the method of carrying out orientation of the plastic, and raising a degree of crystallinity, or laminating an adsorbent low plastic, the thin film of aluminum, etc. more is also used, Neither gas barrier nature nor the problem of adsorption can be solved thoroughly, with the special feature of a plastic container maintained that all are called transparency and easy disposability.

[0012]Although the art which coats a plastic container by using plasma CVD method here in recent years is known, since it is ineffective to the problem of the low molecule organic compound which sticks to a container internal surface by the method of forming membranes on the outside surface of a bottle, it is desirable to form membranes especially to the inner surface of a bottle.

[0013]What is depended on a DLC film as an example of coating in the plasma CVD method to a bottle inner surface is reported (JP,8-53117,A). It is the amorphous carbon which made SP3 between carbon, and SP2 combination the subject, and this DLC film is dramatically hard and is a hard carbon film which has very smooth morphology with a high refractive index.

[0014]What is furthermore depended on a silicon oxide film as an example of inner surface coating of a plastic container is reported. (JP,8-175528,A) Using two-layer structure of an organic polymerization film and a silicon oxide film is also described by this example.

[0015]Then, in order that we may conquer the problem of the transparency which poses a problem with a DLC film, and the flexibility which poses a problem with a silicon oxide film, The thing by the film containing the compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements is already reported out of a silicon oxide, carbon, hydrogen and silicon, and oxygen as an example of coating of a plastic container. (Japanese Patent Application No. 10-186393)

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0017]However, although a raw material is supplied in large quantities and exhausting in large quantities is called for in plasma CVD method, many costs are needed for strengthening an exhaust system.

[0018]Although there is also the method of dividing material gas into an organosilicon compound and oxygen, and supplying it, now, the increase in membrane formation time is imitated and there is a fault of **.

[0019]This invention is made in view of such a situation, and is a thing.

The purpose is to provide the manufacturing method of the gas barrier nature plastic container excellent in transparency, impact resistance, and flexibility.

[0020]

[Means for Solving the Problem]

[0021]In order to attain such a purpose, a manufacturing method and a container of a gas barrier nature plastic container of this invention are a thing aiming at a burden to an exhaust system, and reduction of membrane formation time by changing gas concentration under membrane formation.

[0022]Namely, a manufacturing method of a gas barrier plastic container by this invention, With ** for gas which has oxidizing power in gas which has the organosilicon compound made to evaporate, oxygen, or plasma, and plasma CVD method, to a plastic container A silicon oxide, It is a thing which forms a barrier layer which changed a carbon content in a film, etc. during one membrane formation by forming a film which contains a compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, and changing gas concentration.

[0023]By invention of claim 1, using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, with plasma CVD method, even if there are few plastic containers, on one side specifically A silicon oxide, When forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, a manufacturing method of a plastic container, wherein concentration of an organosilicon compound changes is provided.

[0024]In an invention of claim 2, a manufacturing method of the plastic container according to claim 1 decreasing while concentration of an organosilicon compound forms membranes is provided.

[0025]In an invention of claim 3, while concentration of an organosilicon compound forms membranes, a manufacturing method of the plastic container according to claim 1 repeating reduction and an increase is provided.

[0026]In an invention of claim 4, using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, When forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, a manufacturing method of a plastic container stopping supply of an organosilicon compound in the middle of membrane formation is provided.

[0027]In an invention of claim 5, using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, When forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, supply of an organosilicon compound is stopped in the middle of membrane formation, A manufacturing method of a plastic container starting supply again is provided.

[0028]In an invention of claim 6, using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, When forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, supply of an organosilicon compound is stopped in the middle of membrane formation, A manufacturing method of a plastic container repeating starting supply again is provided.

[0029]In an invention of claim 7, using gas which has an organosilicon compound, oxygen, or oxidizing power at least, on a substrate with plasma CVD method A silicon oxide, Carbon, hydrogen, That both flows of gas which has a flow and oxygen, or oxidizing power of an organosilicon compound when forming a barrier layer which contains at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements out of silicon and oxygen change. A manufacturing method of a plastic container by which it is characterized is provided.

[0030]In an invention of claim 8, a manufacturing method of a plastic container providing which barrier layer of claims 1-7 in a bottle inner surface is provided.

[0031]In an invention of claim 9, on one side, at least A silicon oxide, and carbon, hydrogen, A plastic container having a plasma-CVD barrier layer to which concentration containing at least one kind of compound which consists of at least one sort or two sorts or more of elements of an organosilicon compound changes out of silicon and oxygen is provided.

[0032]In an invention of claim 10, the plastic container according to claim 9 decreasing while concentration of an organosilicon compound forms membranes is provided.

[0033]In an invention of claim 11, while concentration of an organosilicon compound forms membranes, the plastic container according to claim 9 repeating reduction and an increase is provided.

[0034]In both inventions of claim 12, the plastic container according to claim 9, wherein concentration and an oxygen density of an organosilicon compound change to a thickness direction is provided.

[0035]In an invention of claim 13, a plastic container providing which barrier layer of claims 9-12 in a bottle inner surface is provided.

[0036]An organosilicon compound which constitutes a silicon oxide layer 1, 1, 3, 3, - tetramethyl disiloxane, Hexamethyl disiloxane, vinyl trimethylsilane, methyl trimetoxysilane, A hexamethyl disilane, methylsilane, dimethylsilane, trimethylsilane, A diethylsilane propylsilane, phenylsilane, vinyltriethoxysilane, It can choose from vinyltrimetoxysilane, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, methyl triethoxysilane, octamethylcyclotetrasiloxane, etc.

[0037]1, 1, 3, 3, - tetramethyl disiloxane, hexamethyl disiloxane, and octamethylcyclotetrasiloxane are especially preferred.

[0038]However, it is not limited to these and an aminosilane, a silazane, etc. are used.

[0039]Gas (for example, N₂O, CO₂ grade) by which all make the above-mentioned organosilicon compound which is a fluid evaporate, and have oxygen or oxidizing power, and mixed gas, Or nitrogen, fluoridation carbon, etc. are added to material gas which mixed helium and/or argon which are inactive gas to the above-mentioned mixed gas, or this, it introduces into a plasma chemistry gaseous phase vacuum evaporation machine with which a plastic container is installed, and a silicon oxide layer of 30 to 5000 Å thickness is formed. Thickness of a field of barrier property and pliability to 100 to 500 Å is desirably desirable.

[0040]

[Embodiment of the Invention]An example is shown below using a figure. As shown in drawing 2, a container is set in the exterior electrodes 2 which cover the plastic container 1, and the gas introducing pipe 3 and the exhaust port 4 used as the ground 5 are set. Next, as shown in drawing 3, the inside and outside of a bottle are lengthened to a vacuum using a vacuum pump. The gas etc. which have an organosilicon compound and oxidizing power from the gas introducing pipe 3 are passed, and by carrying out the seal of approval of the high frequency to exterior electrodes, plastic container 1 inside is made to generate plasma, and membranes are formed inside. In this case, the concentration of gas is changed.

[0041]Finally the plastic container 1 was picked out from the exterior electrodes 2, and the thing shown in drawing 1 was done.

[0042]Although membranes are formed to a plastic container by the above methods, one-sheet structure or the combination of two or more sheets shall be sufficient as an electrode. The carbon content in a film can be adjusted by changing the mixture ratio of the organosilicon compound to introduce and the gas

which has oxidizing power and time, and a high frequency output.

[0043]

[Example](Preliminary experiment) The pressure in the chamber at the time of passing the gas of hexamethyl disiloxane (HMDSO) and each oxygen is shown. The pressure when not performing a HMDSO concentration change as the initial pressure in the case of performing a HMDSO concentration change as the conditions 1 and the conditions 2 and the pressure at the time of dividing material gas into an organosilicon compound (1) and oxygen (2), and supplying it as the conditions 3, are also shown. in measurement of the pressure, the vacuum pump used product rotary-pump [made by EDWARDS] E2M-18, and product mechanical-booster-pump MBS[made by ULVAC]-030 using product Pirani-vacuum-gauge PT-DBmade from large ***** 1.

[0044]The conditions 2 show the thing which added product cryopump [made by ULVAC] U10PU to the exhaust system to the conditions 4.

[0045](Example 1) Processing time until it becomes oxygen transmission quantity 0.020 cc/pkg/day and below amount [of 0.030g] of water vapor permeation / pkg/day is shown.

[0046]The processing time when not performing a HMDSO concentration change in HMDSO1.0sccm and oxygen 100sccm as the comparative example 1, The processing time when not performing a HMDSO concentration change in HMDSO 1.0sccm and oxygen 20sccm as the comparative example 2, A cryopump is added to an exhaust system as the processing time at the time of dividing material gas into an organosilicon compound and oxygen, and supplying it as the comparative example 3, and the comparative example 4, and the processing time when not performing a HMDSO concentration change in HMDSO1.0sccm and oxygen 100sccm is also shown.

[0047]The oxygen transmission quantity of the unsettled PET container was 0.100 cc/pkg/day, and the amount of water vapor permeation was 0.070 g/pkg/day.

[0048]About oxygen transmittance, if it was in the degree of water vapor permeation just by OXTRAN of MOCON, it measured by PERMATRAN of MOCON.

[0049]

[Table 1]

	HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	圧力 (Torr)
条件 1	1.0	20	5.0×10^{-1}
条件 2	1.0	100	1.1×10^0
条件 3 - 1	10.0	0	7.9×10^{-1}
条件 3 - 2	0	20	2.9×10^{-1}
条件 4	1.0	100	1.0×10^{-2}

[0050]

[Table 2]

	成膜時間 (sec)
実施例	40
比較例 1	—
比較例 2	—
比較例 3	70
比較例 4	30

[0051]By changing HMDSO concentration, as shown above, membrane formation time can be shortened rather than performing oxygen post-processing after HMDSO membrane formation. About the comparative example 1 and the comparative example 2, the thing in which predetermined gas barrier nature is shown was not able to be created.

[0052]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, according to this invention, a plastic container with high gas barrier nature can be created in a short time, without applying a burden to an exhaust system.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-255579

(P2000-255579A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

B 6 5 D 23/08

識別記号

F I

B 6 5 D 23/08

テマコト* (参考)

B 3 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-62907

(22)出願日 平成11年3月10日(1999.3.10)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 伊藤 晶彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 山本 恭市

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 武田 晃

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

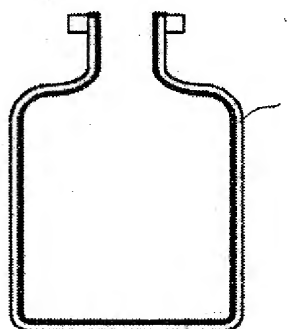
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラスチック容器の製造方法及び容器

(57)【要約】

【課題】バリアー性、透明性、対衝撃性、フレキシビリティに優れたガスバリアー性プラスチック容器とその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】有機珪素化合物と酸素等のガスを用い、プラズマCVD法により容器の片側上に珪素酸化物と、炭素等の化合物等を含むバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の濃度が変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法によりプラスチック容器の少なくとも片側上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の濃度

が変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項2】有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少していくことを特徴とする請求項1に記載のプラスチック容器の製造方法。

【請求項3】有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少、増加を繰り返すことを特徴とする請求項1に記載のプラスチック容器の製造方法。

【請求項4】少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止めることを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項5】少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止め、再度供給を開始することを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項6】少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止め、再度供給を開始することを繰り返すことを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項7】少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の流量及び酸素もしくは酸化力を有するガスの流量がともに変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項8】請求項1から7の何れかのバリアー層をボトル内面へ設けることを特徴とするプラスチック容器の製造方法。

【請求項9】少なくとも片側上に珪素酸化物と、炭素、

水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有する、有機珪素化合物の濃度が変化するプラズマCVDバリアー層を有することを特徴とするプラスチック容器。

【請求項10】有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少していくことを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器。

【請求項11】有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少、増加を繰り返すことを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器。

【請求項12】有機珪素化合物の濃度及び酸素濃度がともに厚さ方向に変化することを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器。

【請求項13】請求項9から12の何れかのバリアー層をボトル内面へ設けることを特徴とするプラスチック容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はガスバリアー膜を設けたプラスチック容器の製造方法に係わり、ガスバリアー性、透明性、対衝撃性に優れたガスバリアー性プラスチック容器の製造方法及び容器に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、プラスチック容器は、その成形の容易性や軽量性、さらには低コストである点等の種々の特性から、食品分野や医薬品分野等の様々な分野において、包装容器として広く使用されている。

【0003】しかしながら、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過する性質を有し、さらに低分子有機化合物が内部に吸着してしまうという性質を有しているため、プラスチック容器はガラス等の他の容器に比べて、その使用対象や使用形態が様々な制約を受ける。

【0004】たとえば、ビール等の炭酸飲料をプラスチック容器に充填した場合、プラスチックを透過して容器の内部に浸透する酸素によって、内容物である飲料が経時的に酸化を起こして劣化してしまったり、また、炭酸飲料の炭酸ガスがプラスチックを透過し容器の外部に放出されてしまうため、炭酸飲料が気の抜けた飲料になってしまう。

【0005】また、オレンジジュース等の香気成分を有する飲料をプラスチック容器に充填した場合、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分（たとえばオレンジジュースのリモネン等）がプラスチックに吸着されるため、飲料の香気成分の組成がバランスを崩して、飲料の品質が劣化してしまうおそれがある。

【0006】さらに、インスタントコーヒー等の粉末をプラスチック容器中で保存する際にも、プラスチックを透過して容器内部に浸透した水蒸気により、内容物の品質が劣化してしまうおそれがある。

10

20

30

40

50

【0007】また、プラスチック容器については、その組成中に含まれる低分子化合物の溶出が問題になる場合がある。すなわち、プラスチック容器に純度が要求される内容物（特に液体）を充填した場合、プラスチック組成中に含まれている可塑剤や残留モノマー、その他添加剤が内容物中に溶出し、内容物の純度を損なったりする可能性がある。

【0008】一方、使用済み容器の回収が、現在、社会問題化しており資源のリサイクル化が進められているが、プラスチック容器を再充填容器として使用しようとしても、ガラス容器の場合と異なり、使用後、回収まで環境中に放置されていると、その間にカビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチック容器に吸着する。

【0009】この吸着した低分子有機化合物は、洗浄後もプラスチック中に残存する。このためプラスチック容器を再充填容器として使用した場合、吸着した低分子有機化合物が異成分として充填された内容物中に徐々に溶けだしてしまい、内容物の品質低下や衛生上の問題が生じる。

【0010】このため、プラスチック容器は、リターナブル容器として使用されている例はほとんどない。

【0011】上記のようなプラスチック容器の低分子ガスを透過する性質や低分子有機化合物が内部に吸着してしまうという性質を抑制するために、プラスチックを配向させ結晶化度を向上させたり、より吸着性の低いプラスチックやアルミの薄膜等を積層する方法も使用されているが、いずれも透明性、易廃棄性というようなプラスチック容器の特質を維持したままで、ガスバリアー性や吸着の問題を完全に解決することができていない。

【0012】ここで、近年プラスチック容器にプラズマCVD法を用いてコーティングを行う技術が知られてきているが、ボトルの外面に成膜する方法では容器内面に吸着する低分子有機化合物の問題に対しては効力がないため、特にボトルの内面に成膜することが望ましい。

【0013】ボトル内面へのプラズマCVD法でのコーティング例としてDLC膜によるものが報告されている（特開平8-53117号公報）。このDLC膜は、炭素間のSP³、SP²結合を主体としたアモルファスな炭素で、非常に硬く、高屈折率で非常になめらかなモルフォロジーを有する硬質炭素膜である。

【0014】さらにプラスチック容器の内面コーティング例として珪素酸化物膜によるものも報告されている。（特開平8-175528号公報）この例では有機重合膜と珪素酸化物膜の2層構造にすることも述べられている。

【0015】そこで我々は、DLC膜で問題となる透明性、珪素酸化物膜で問題となるフレキシビリティの問題を克服するために、プラスチック容器のコーティング例として珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化

合物を含有する膜による物をすでに報告している。（特願平10-186393）

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】しかし、プラズマCVD法では原料を大量に供給し、大量に排気する事が求められるが、排気系を強化するには多くのコストが必要となる。

【0018】原料ガスを有機珪素化合物、酸素に分けて供給する方法もあるが、これでは成膜時間の増加をまねくという欠点がある。

【0019】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、バリアー性、透明性、対衝撃性、フレキシビリティに優れたガスバリアー性プラスチック容器の製造方法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

【0021】このような目的を達成するために、本発明のガスバリアー性プラスチック容器の製造方法及び容器は成膜中のガス濃度を変化させることにより排気系への負担、成膜時間の減少を目的とする物である。

【0022】すなわち、本発明によるガスバリアープラスチック容器の製造方法は、気化させた有機珪素化合物を有するガスと酸素あるいはプラズマ中で酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法によりプラスチック容器に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を含有する膜を成膜し、ガス濃度を変化させることにより膜中の炭素含有量等を1度の成膜中に変化させたバリアー層を形成する物である。

【0023】具体的には、請求項1の発明では、少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスをを用い、プラズマCVD法によりプラスチック容器の少なくとも片側に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層を形成する際に有機珪素化合物の濃度が変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0024】請求項2の発明では、有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少していくことを特徴とする請求項1に記載のプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0025】請求項3の発明では、有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少、増加を繰り返すことを特徴とする請求項1に記載のプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0026】請求項4の発明では、少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスをを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種

10

20

30

40

50

以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリア層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止めることを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0027】請求項5の発明では、少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリア層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止め、再度供給を開始することを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0028】請求項6の発明では、少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリア層を形成する際に有機珪素化合物の供給を成膜途中で止め、再度供給を開始することを繰り返すことを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0029】請求項7の発明では、少なくとも有機珪素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法により基材上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリア層を形成する際に有機珪素化合物の流量及び酸素もしくは酸化力を有するガスの流量がともに変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0030】請求項8の発明では、請求項1から7の何れかのバリア層をボトル内面へ設けることを特徴とするプラスチック容器の製造方法を提供するものである。

【0031】請求項9の発明では、少なくとも片側上に珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有する、有機珪素化合物の濃度が変化するプラズマCVDバリア層を有することを特徴とするプラスチック容器を提供するものである。

【0032】請求項10の発明では、有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少していくことを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器を提供するものである。

【0033】請求項11の発明では、有機珪素化合物の濃度が成膜中に減少、増加を繰り返すことを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器を提供するものである。

【0034】請求項12の発明では、有機珪素化合物の濃度及び酸素濃度がともに厚さ方向に変化することを特徴とする請求項9に記載のプラスチック容器を提供するものである。

【0035】請求項13の発明では、請求項9から12の何れかのバリア層をボトル内面へ設けることを特徴とするプラスチック容器を提供するものである。

【0036】珪素酸化物層を構成する有機珪素化合物は1, 1, 3, 3, -テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシランプロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の中から選択することができる。

【0037】特に1, 1, 3, 3, -テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【0038】ただし、これらに限定されるものではなくアミノシラン、シラザン等も用いられる。

【0039】いずれも液体である上記有機珪素化合物を気化させ、酸素もしくは酸化力を有するガス（例えばN₂O、CO₂等）と混合したガス、又は、上記の混合ガスに不活性ガスであるヘリウム及び／又はアルゴンを混合した原料ガス、もしくはこれに窒素、弗化炭素等を加え、プラスチック容器が設置されているプラズマ化学的気相蒸着機に導入して、厚さ30-5000Åの珪素酸化物層を形成する。望ましくはバリアー性、柔軟性の面から100-500Åの膜厚が望ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】一例を図を用いて以下示す。図2に示す様に、プラスチック容器1を覆うような外部電極2内に容器をセットし、アース5となるガス導入管3と排気口4をセットする。次に図3に示す様に真空ポンプを用いてボトルの内外を真空に引く。ガス導入管3から有機珪素化合物と酸化力を有するガス等を通し、外部電極に高周波を印可することによりプラスチック容器1内部にプラズマを発生させ、内面に成膜を行う。この際にガスの濃度を変化させる。

【0041】最後にプラスチック容器1を外部電極2から取り出し、図1に示す物が出来上がった。

【0042】以上のような方法によりプラスチック容器に成膜を行うが、電極は一枚構造でも複数枚の組み合わせでもかまわないものとする。また、導入する有機珪素化合物と酸化力を有するガスの混合比、および時間、高周波出力を変化させることにより膜中の炭素含有量を調整できる。

【0043】

【実施例】（予備実験）ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、酸素それぞれのガスを流した際のチャンバー内の圧力を示す。条件1としてHMDSO濃度変化を

行う場合の初期圧力、条件2としてHMDSO濃度変化を行わない場合の圧力、条件3として原料ガスを有機珪素化合物(1)、酸素(2)に分けて供給した場合の圧力も示す。圧力の測定は大亜真空製ピラニー真空計PT-DB1を用い、真空ポンプはEDWARDS社製ロータリーポンプE2M-18とULVAC社製メカニカルブースターポンプMBS-030を使用した。

【0044】また、条件2で、排気系にULVAC社製クライオポンプU10PUを加えた物を条件4に示す。

【0045】(実施例1)酸素透過量 $0.020\text{cc}/\text{pkg}/\text{day}$ 、水蒸気透過量 $0.030\text{g}/\text{pkg}/\text{day}$ 以下になるまでの処理時間を示す。

【0046】比較例1としてHMDSO 1.0sccm 、酸素 100sccm においてHMDSO濃度変化を行わない場合の処理時間、比較例2としてHMDSO 1.0sccm 、酸素 20sccm においてHMDSO濃度変化を行わない場合の処理時間、比較例3として原料ガスを有機珪素化合物、酸素に分けて供給した場合の処理時間、比較例4として排気系にクライオポンプを加え、HMDSO 1.0sccm 、酸素 100sccm においてHMDSO濃度変化を行わない場合の処理時間も示す。

【0047】また、未処理PET容器の酸素透過量は $0.100\text{cc}/\text{pkg}/\text{day}$ 、水蒸気透過量は $0.070\text{g}/\text{pkg}/\text{day}$ であった。

【0048】酸素透過度についてはMOCON社のOXTRANにより、水蒸気透過度についてはMOCON社のPERMATRANによって測定を行った。

【0049】

【表1】

	HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	圧力 (Torr)
条件1	1.0	20	5.0×10^{-1}
条件2	1.0	100	1.1×10^0
条件3-1	10.0	0	7.9×10^{-1}
条件3-2	0	20	2.9×10^{-1}
条件4	1.0	100	1.0×10^{-2}

【0050】

【表2】

	成膜時間 (sec)
実施例	40
比較例1	—
比較例2	—
比較例3	70
比較例4	30

【0051】上に示したようにHMDSO濃度を変化させることによりHMDSO成膜後に酸素後処理を行うよりも成膜時間を短くすることが出来る。また、比較例1、比較例2については所定のガスバリアー性を示す物は作成できなかった。

【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば排気系に負担をかけずに短時間で高いガスバリアー性を有したプラスチック容器を作成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明のガスバリア性プラスチック容器の概念断面図である。

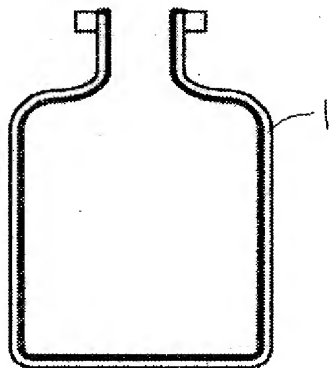
【図2】本願発明のガスバリア性プラスチック容器の成膜前の状態の概念断面図である。

【図3】本願発明のガスバリア性プラスチック容器の成膜中の状態の概念断面図である。

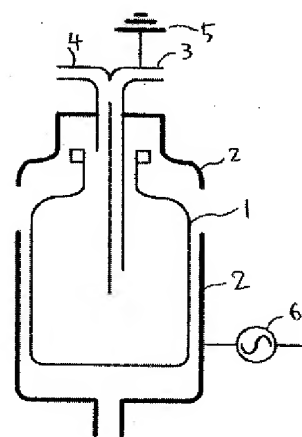
【符号の説明】

- 1 プラスチック容器
- 2 外部電極
- 3 ガス導入管
- 4 排気口
- 5 アース
- 6 電源

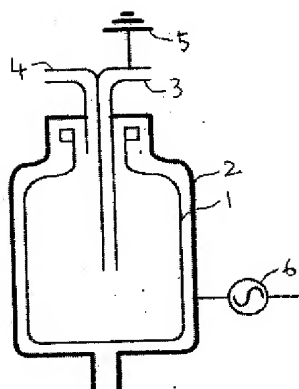
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 白井 励
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内
(72)発明者 飯島 航
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 掛村 敏明
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内
Fターム(参考) 3E062 AA09 AB02 AC02 JA02 JA07
JB22 JC01 JD01